Beiträge

zur

Kenntnis der Arylhydantoine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Martin Hollmann

aus Braunschweig.

ACAD. LAND BAU. KIEL

Rostock 1904.

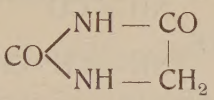
Rats- und Universitäts-Buchdruckerei Adlers Erben, G. m. b. H.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

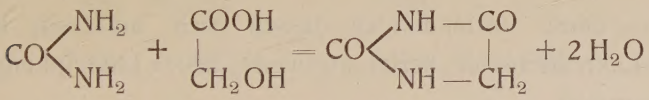
Meiner lieben Mutter!

Einleitung.

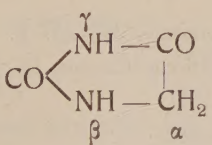
Mit dem Namen Hydantoin bezeichnet man eine heterocyklische Verbindung von der Formel:



Diese Verbindung gehört zu den cyklischen Derivaten des Harnstoffs, und zwar läßt sie sich auffassen als ein Glykolylharnstoff:

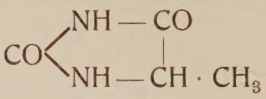


Das Hydantoin enthält vier Wasserstoffatome, welche wir uns sämtlich durch andere Radikale ersetzt denken können, und es sind auch zahlreiche Verbindungen bekannt, welche sich vom Hydantoin durch Ersatz eines oder zweier Wasserstoffatome durch andere Radikale ableiten. Der Eintritt der Radikale wird in der Nomenklatur durch folgendes Schema gekennzeichnet:

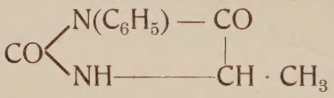


Durch die Arbeiten von H. Beckurts und G. Frerichs [1]), sowie von letzterem und G. Breustedt[2]) sind namentlich zahlreiche Derivate des Hydantoins bekannt geworden, in denen das Wasserstoffatom in der β-Stellung durch ein aromatisches, in der γ-Stellung durch ein aliphatisches Radikal ersetzt ist.

Hydantoine in denen ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe, also in der α-Stellung, durch ein Radikal ersetzt ist, sind nur sehr wenige bekannt. Wir kennen ein α-Methylhydantoin [3]) von der Formel:



und ein α-Methyl-γ-Phenylhydantoin [4]) von der Formel:



Diese Verbindungen lassen sich auffassen als α-Laktylharnstoff beziehungsweise als α-Laktylphenylharnstoff.

Wie H. Beckurts und G. Frerichs nachgewiesen haben, bilden sich Hydantoine, in denen das Wasserstoffatom in β-Stellung durch ein aromatisches Radikal ersetzt ist, also β-Arylhydantoine, sehr leicht durch Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Chloracetylharnstoff und Chloracetylurethan, wobei man als Zwischenprodukt Harnstoff- beziehungsweise Urethan-

---

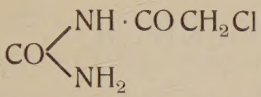
[1]) Archiv der Pharmazie, 237, 337 ff.

[2]) Journal für praktische Chemie, 66, 231 ff.

[3]) Beilstein, I, 1311.

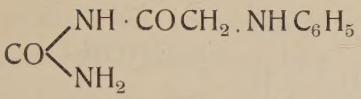
[4]) Beilstein, II, 383.

derivate von Arylamidoessigsäuren erhält. So bildet der Chloracetylharnstoff mit Anilin Anilidoacetylharnstoff oder Phenylglycinylharnstoff:



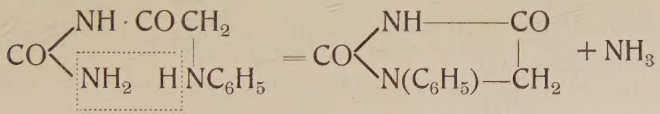
$+ 2\,C_6H_5 \cdot NH_2 =$

Chloracetylharnstoff

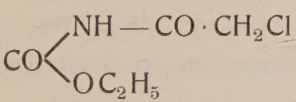


Phenylglycinylharnstoff

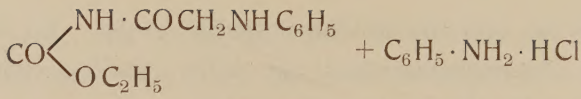
Dieser Phenylglycinylharnstoff zersetzt sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Abspaltung von NH_3 und Bildung einer cyklischen Verbindung nach folgender Gleichung:



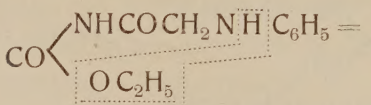
Ähnlich ist auch die Einwirkung von Anilin auf Chloracetylurethan. Zunächst wird das Chloratom des Chloracetylurethans gegen die $NH \cdot C_6H_5$-Gruppe unter Bildung von Phenylglycinylurethan ersetzt, welches sehr leicht Alkohol abspaltet und in β-Phenylhydantoin übergeht. Den Verlauf dieser Umsetzungen veranschaulicht folgende Gleichung:



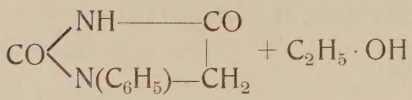
Chloracetylurethan



Phenylglycinylurethan



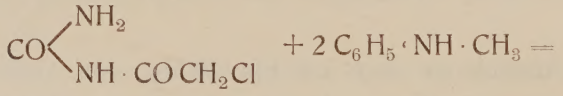
Phenylglycinylurethan



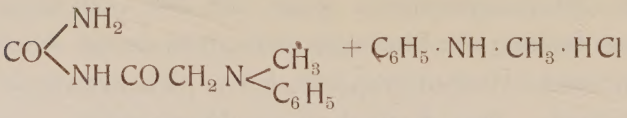
β-Phenylhydantoin.

Das β-Phenylhydantoin wurde zuerst von Schwebel[1]) durch Erhitzen von Harnstoff mit Phenylglyzin dargestellt.

Die Chloracetylverbindungen vermögen wohl auch mit sekundären Aminen Glycinylderivate zu bilden, doch findet bei diesen keine weitere Umsetzung in Hydantoin statt:



Chloracetylharnstoff



Methylphenylglycinylharnstoff.

Es lag nun nahe, durch Einwirkung von aromatischen Aminbasen auf α-Chlorpropionylharnstoff oder -Urethan Hydantoine darzustellen, in denen ein Wasser-

[1]) Berl. Ber. X, 2045.

stoffatom der CH_2-Gruppe durch die Methylgruppe, das Wasserstoffatom der β-NH-Gruppe durch ein aromatisches Radikal ersetzt ist.

Da das α-Brompropionylbromid leichter zugänglich ist wie das α-Chlorpropionylchlorid, so wurde ersteres als Ausgangsprodukt gewählt. Zunächst wurde versucht, durch Einwirkung von α-Brompropionylbromid auf Urethan das α-Brompropionylurethan darzustellen, welches zur Darstellung der Hydantoine geeigneter erschien als der Brompropionylharnstoff. Während es nun aber ein leichtes ist, durch Erhitzen von Urethan mit Chloracetylchlorid das Chloracetylurethan zu erhalten, gelang es nicht, das Brompropionylurethan darzustellen. Es fand zwar eine Einwirkung des α-Brompropionylbromids auf das Urethan statt, aus der erhaltenen öligen Flüssigkeit konnte aber das erwartete α-Brompropionylurethan nicht rein erhalten werden. Es mußte deshalb auf den Brompropionylharnstoff zurückgegriffen werden, welcher nach H. Frerichs[1]) leicht durch Einwirkung von α-Brompropionylbromid auf Harnstoff erhalten werden kann:

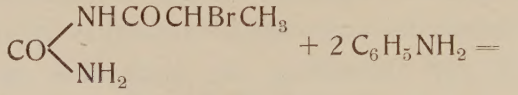
$$CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + CH_3\,CH\,Br\,CO\,Br =$$

$$CO\begin{cases}NH\,CO\,CH\,Br\,CH_3\\NH_2\end{cases} + H\,Br$$

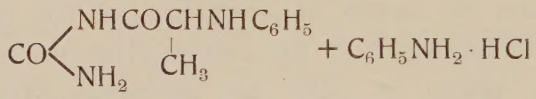
α-Brompropionylharnstoff.

[1]) Archiv der Pharmazie 241, 195.

Durch Einwirkung von aromatischen Aminbasen auf den α-Brompropionylharnstoff wurden, wie die im Nachstehenden beschriebenen Versuche ergaben, nicht nur die analogen Zwischenprodukte wie bei der Einwirkung auf Chloracetylharnstoff, sondern auch die Hydantoine erhalten. Es entstanden also sowohl die Arylamidopropionylharnstoffe, z. B.:

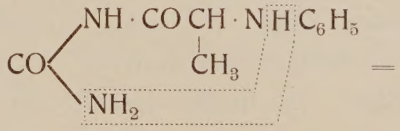


Brompropionylharnstoff

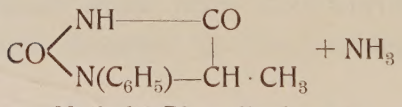


α-Anilidopropionylharnstoff

als auch die cyklischen Verbindungen, z. B.:

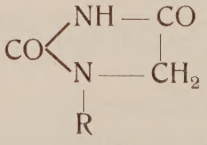


α-Anilidopropionylharnstoff



α-Methyl-β-Phenylhydantoin.

Die β-Arylhydantoine der Formel:



zeigen die Eigenschaft, mit Ätzalkalien Verbindungen zu liefern, welche nicht als eigentliche Salze von Carbon-

säuren aufgefaßt werden können, sondern als additionelle Verbindungen der Hydantoine mit Kalium- beziehungsweise Natriumhydroxyd angesehen werden müssen. Der Ort der Bindung zwischen dem Hydantoin und dem Alkali ist jedenfalls die NH-Gruppe. Dieses geht mit Sicherheit daraus hervor, daß Frerichs und Breustedt[1]) durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Alkaliverbindungen der Hydantoine zahlreiche Derivate dargestellt haben, in denen das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.:

$$C_9H_8N_2O_2 \cdot KOH + CH_3J - CO\begin{cases} N(CH_3) - CO \\ N(C_6H_5) - CH_2 \end{cases} + KJ$$

Kaliumsalz des β-Phenylhydantoins. β-Phenyl-γ-Methylhydantoin.

In ganz analoger Weise liefern auch die α-Methyl-β-Arylhydantoine Alkaliverbindungen, welche durch Einwirkung von Halogenalkyl Derivate ergaben, in denen das Wasserstoffatom der γ-NH-Gruppe durch ein aliphatisches Radikal ersetzt ist.

Die Darstellung und die Eigenschaften einer größeren Anzahl solcher Derivate sollen im Nachstehenden beschrieben werden.

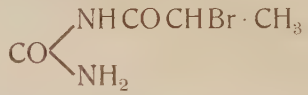
---

[1]) Journal für prakt. Chemie 66, 231.

Experimenteller Teil.

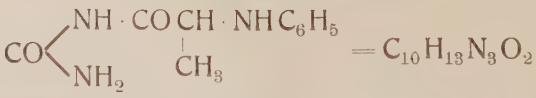
Der als Ausgangsprodukt für die Darstellung der folgenden Körper dienende

Brompropionylharnstoff



wurde nach H. Frerichs [1]) wie folgt dargestellt: 100 g gut getrockneter Harnstoff wurden fein zerrieben in Äther suspendiert, und das Gemisch mit 350 g α-Brompropionylbromid, welches mit etwa 1000 ccm Äther gemischt war, versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Verdunstung des Äthers erwärmt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen. Für die weiteren Umsetzungen war es nicht erforderlich, den Brompropionylharnstoff durch Umkristallisieren zu reinigen, sondern es konnte das bei der Einwirkung von Brompropionylbromid auf Harnstoff erhaltene, mit Wasser gut ausgewaschene Produkt direkt verwendet werden.

α-Anilidopropionylharnstoff



[1]) Archiv der Pharmazie 241, 195.

2 g Brompropionylharnstoff, 2 g Anilin und etwa 20 ccm Alkohol wurden in einem Kolben am Steigerohr eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen des Alkohols schieden sich Kristalle von bromwasserstoffsaurem Anilin aus. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wodurch das Anilinsalz in Lösung ging, während sich der Anilidopropionylharnstoff ausschied. Derselbe wurde abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden so Kristallnadeln erhalten, die bei 143° schmolzen und in Alkohol, Eisessig und Essigäther löslich, in Äther schwer löslich und in Wasser unlöslich waren.

Analysen:

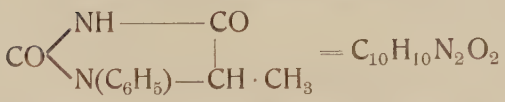
I. 0,2225 Substanz gaben 0,4732 CO_2 = 0,1290 C
= 57,98 % C.
„ „ „ 0,1282 H_2O = 0,01424 H
= 6,40 % H.

II. 0,1028 Substanz gaben bei 18,5° C und 744 mm Druck
= 18,5 ccm N = 0,02086 N = 20,29 % N

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{13}N_3O_2$:

		Gefunden: I	II
C_{10} =	120 = 57,97 %	57,98 %	
H_{13} =	13 = 6,28 %	6,40 %	
N_3 =	42 = 20,29 %		20,29 %
O_2 =	32 = 15,46 %		
	207 = 100,00 %		

α-Methyl-β-Phenylhydantoin.



$= C_{10}H_{10}N_2O_2$

2 g Anilidopropionylharnstoff wurden in einem Reagensglase etwa dreiviertel Stunden im Paraffinbade über den Schmelzpunkt (zirka 160°) erhitzt. Es trat dabei eine deutliche Entwicklung von Ammoniak auf. Der Inhalt des Glases, welcher beim Erkalten erstarrte, wurde in heißem Alkohol gelöst, und die Lösung mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt, wodurch nach kurzer Zeit eine kristallinische Ausscheidung hervorgerufen wurde. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden farblose Blättchen erhalten, welche bei 146° schmolzen und in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigäther löslich, in Wasser unlöslich waren.

Derselbe Körper wurde dann noch auf die Weise dargestellt, daß Brompropionylharnstoff und Anilin in geringem Überschuß in einem Kolben direkt über freier Flamme zusammengeschmolzen wurden. Es war dabei ebenfalls eine Entwicklung von Ammoniak wahrnehmbar. Der Kolbeninhalt wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgeweicht, dann mit Natronlauge im Überschuß versetzt, wobei sich freies Anilin abschied, und außerdem eine kleine Menge eines kristallinischen Körpers zurück blieb. Die von letzterem getrennte alkalische anilinhaltige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, wodurch das Hydantoin ausfiel, während das Anilin in Lösung ging. Nach dem Umkristallisieren schmolz das auf diese Weise dargestellte Hydantoin ebenfalls bei 146°.

Analysen:

I. 0,1980 Substanz gaben 0,4616 CO_2 = 0,1258 C
= 63,53% C
„ „ „ 0,0970 H_2O = 0,01077 H
= 5,43% H

II. 0,1156 Substanz gaben bei 752 mm Druck und 18,5° C
= 14,8 ccm N = 0,01687 N = 14,59% N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$:		Gefunden: I	II
C_{10} = 120 =	63,16%	63,53%	
H_{10} = 10 =	5,26%	5,43%	
N_2 = 28 =	14,74%		14,59%
O_2 = 32 =	16,84%		
190 =	100,00%		

Das Kaliumsalz des α-Methyl-β-Phenylhydantoins wurde erhalten, indem 2 g desselben in 20 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge gelöst wurden. Aus der Lösung schieden sich nach einiger Zeit tafelförmige Kristalle aus. Das Salz ist leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich.

Das α-Methyl-β-Phenylhydantoin wurde ferner dargestellt durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Brompropionylphenylharnstoff.

Der

Brompropionylphenylharnstoff

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH\,CO\,CH\,Br \cdot CH_3 \end{cases} = C_{10}H_{11}N_2O_2Br$$

welcher bisher nicht bekannt war, wurde dargestellt, indem einerseits 9 g pulverisierter Phenylharnstoff mit etwa 70 ccm Äther angerieben, anderseits 14 g Brompropionylbromid in etwa 70 ccm Äther gelöst, und diese Lösung dem phenylharnstoffhaltigen Äther in Absätzen hinzugefügt wurde. Nachdem alsdann der Äther abdestilliert war, wurde der erkaltete Rückstand mit Wasser gewaschen und abgesogen. So hinterblieb ein weißer Körper, der aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten, farblosen Nadeln krystallisierte, die bei 158° schmolzen und in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Äther löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analyse:

0,1102 Substanz gaben 0,0770 AgBr = 0,03276 Br
= 29,72 % Br

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{11}N_2O_2Br$ 29,52 % Br.

Um aus diesem Brompropionylphenylharnstoff das α-Methyl-β-Phenylhydantoin zu erhalten, wurden einige Gramme desselben in alkoholischer Kalilauge gelöst, diese Lösung eine kurze Zeit lang erwärmt und dann Salzsäure zugefügt, wodurch sich das Hydantoin ausschied. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde es in Nadeln erhalten, die bei 146° schmolzen.

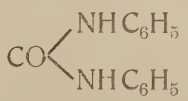
Analyse:

0,0582 Substanz gaben 0,1358 CO_2 = 0,03703 C
= 63,62 % C
„ „ „ 0,0285 H_2O = 0,003166 H
= 5,44 % H

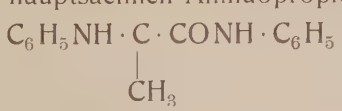
Berechnet für die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$:			Gefunden
C_{10}	= 120 =	63,16 %	63,62 %
H_{10}	= 10 =	5,26 %	5,44 %
N_2	= 28 =	14,74 %	
O_2	= 32 =	16,84 %	
	190 =	100,00 %	

Der bei der Darstellung des α-Methyl-β-Phenylhydantoins aus Brompropionylharnstoff und Anilin entstandene, in Natronlauge unlösliche Körper erwies sich nach der Analyse und dem Schmelzpunkt — 235° — als

Diphenylharnstoff

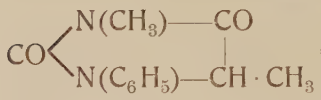


Die Bildung des Diphenylharnstoffs erklärt sich dadurch, daß ein kleiner Teil des Brompropionylharnstoffs durch die Einwirkung des Anilins gespalten wird, wobei der abgespaltene Harnstoff eine weitere Umwandlung in Diphenylharnstoff erfährt. Verbindungen, welche durch Einwirkung von Anilin auf den abgespaltenen Rest der α-Brompropionsäure entstanden sein konnten, wurden nicht beobachtet, obgleich wohl angenommen werden kann, daß eine dem Diphenylharnstoff äquivalente Menge solcher Verbindungen entstanden war. Die Menge dieser Nebenprodukte, von welchen hauptsächlich Anilidopropionanilid



in Frage kommt, war aber jedenfalls nur sehr gering, sodaß auf eine Isolierung derselben verzichtet wurde.

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Methylhydantoin.



$= C_{11}H_{12}N_2O_2$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin mit 2 g Jodmethyl und 21 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge im geschlossenen Rohr drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann zur Trockne verdampft, der kristallinische Rückstand zur Entfernung des frei gewordenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung versetzt und mit Wasser aufgenommen, um das gebildete Jodkalium zu entfernen. Die in Wasser unlösliche Verbindung wurde abgesogen, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden so Kristallnadeln erhalten, die bei 128° schmolzen, in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser dagegen unlöslich waren.

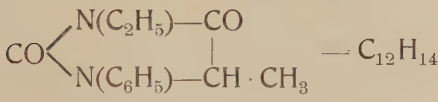
Analysen:

I. 0,1841 Substanz gaben 0,4348 CO_2 = 0,1185 C
= 64,41 % C
„ „ „ 0,0962 H_2O = 0,01068 H
= 5,80 % H

II. 0,1328 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 21° C = 16,5 ccm N = 0,01879 N = 14,14 % N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden: I	II
C_{11}	= 132 = 64,70 %	64,41 %	
H_{12}	= 12 = 5,88 %	5,80 %	
N_2	= 28 = 13,72 %		14,14 %
O_2	= 32 = 15,68 %		
	204 = 99,98 %		

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Äthylhydantoin.



$= C_{12}H_{14}N_2O_2$

1 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin wurde in einem Kolben am Steigerohr mit 1 g Jodäthyl und 10,5 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion — zirka vier Stunden lang — erwärmt. Dann wurde die Flüssigkeit eingedampft, der kristallinische Rückstand mit Wasser aufgenommen, ausgewaschen und abgesogen.

Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden nadelförmige Kristalle erhalten, die bei 114° schmolzen, in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

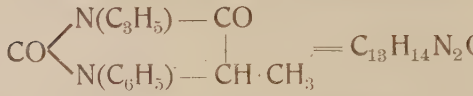
Analysen:

I. 0,1252 Substanz gaben 0,3052 CO_2 = 0,08324 C
= 66,48 % C
„ „ „ 0,0694 H_2O = 0,007711 H
= 6,16 % H.

II. 0,1314 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 19° C = 15 ccm N = 0,01725 N = 13,12 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden: I	II
C_{12}	= 144 = 66,05 %	66,48 %	
H_{14}	= 14 = 6.42 %	6,16 %	
N_2	= 28 = 12,84 %		13,12 %
O_2	= 32 = 14,68 %		
	218 = 99,99 %		

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Allylhydantoin.



$= C_{13}H_{14}N_2O_2$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin in 21 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge gelöst und 2 g Allyljodid hinzugefügt wurden. Diese Lösung wurde alsdann in einem Kolben am Steigerohr vier Stunden lang — bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion — auf dem Wasserbade erwärmt und darauf eingedampft. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der mit Wasser aufgenommen bald kristallinisch wurde. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen, um das gebildete Jodkalium zu entfernen, abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden auf diese Weise tafelförmige Kristalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 88° lag, und die in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

Analysen:

I. 0,1497 Substanz gaben 0,3749 CO_2 = 0,10224 C
= 68,29 % C
„ „ „ 0,0820 H_2O = 0,00911 H
= 6,08 % H

II. 0,1551 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 19° C = 16,7 ccm N = 0,0193 N = 12,44% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden: I	II
C_{13} = 156	= 67,82%	68,29%	
H_{14} = 14	= 6,08%	6,08%	
N_2 = 28	= 12,17%		12,44%
O_2 = 32	= 13,91%		
230	= 99,98%		

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Brompropylhydantoin.

$= C_{13}H_{15}N_2O_2Br$

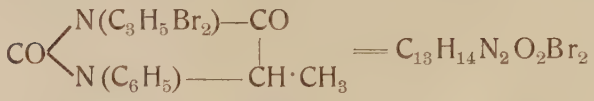
Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α-Methyl-β-Phenyl-γ-Allylhydantoin in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst und diese Lösung im geschlossenen Rohr fünf Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, wobei sich ein weißer Körper ausschied, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert in Form feiner Nadeln erhalten wurde, die bei 89° schmolzen und in Alkohol und Essigäther und Äther löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analyse:

0,1265 Substanz gaben 0,0770 AgBr = 0,03276 Br = 25,89% Br

Die Formel $C_{13}H_{15}N_2O_2Br$ verlangt 25,72% Br.

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Dibrompropylhydantoin.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden 2 g α-Methyl-β-Phenyl-γ-Allylhydantoin in 20 ccm Eisessig gelöst und 7 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig — = 1,4 g Brom — in kleinen Mengen hinzugefügt. Sowohl die Lösung des Hydantoins als auch die Bromlösung wurden hierbei durch Eis gut gekühlt, um das Eintreten von Brom in den Benzolkern, welches bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, zu verhindern. Darauf wurde durch Zusatz von Wasser der Körper zur Abscheidung gebracht, abgesogen, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden so farblose, nadelförmige Kristalle erhalten, die bei 137° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analysen:

I. 0,0851 Substanz gaben 0,1245 CO_2 = 0,03395 C
= 39,89% C

„ „ „ 0,0250 H_2O = 0,002777 H
= 3,26% H

II. 0,0836 Substanz gaben 0,0806 AgBr = 0,03429 Br
= 41,01% Br

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2Br_2$:		Gefunden: I	II
C_{13} = 156	= 40,00 %	39,89 %	
H_{14} = 14	= 3,59 %	3,26 %	
N_2 = 28	= 7,18 %		
O_2 = 32	= 8,20 %		
Br_2 = 160	= 41,02 %		41,01 %
390	= 99,99 %		

α-Methyl-β-Bromphenyl-γ-Dibrompropylhydantoin.

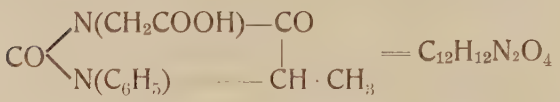
Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 0,5 g α-Methyl-β-Phenyl-γ-Allylhydantoin in 10 ccm Eisessig gelöst und zu der nicht abgekühlten Lösung 6 g einer 20 %igen Lösung von Brom in Eisessig hinzugefügt wurden. Der durch Wasserzusatz abgeschiedene Körper war bräunlich gefärbt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden aber farblose Nadeln erhalten, welche bei 148° schmolzen, in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analyse:

0,0788 Substanz gaben 0,0943 AgBr = 0,04012 Br = 50,91 % Br

Die Formel $C_{13}H_{13}N_2O_2Br_3$ verlangt einen Gehalt von 51,17 %.

α-Methyl-β-Phenylhydantoinessigsäure.



$= C_{12}H_{12}N_2O_4$

5,7 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin und 2,8 g Monochloressigsäure wurden in 120 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst und die Lösung drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine Ausscheidung von Chlorkalium eintrat. Die Flüssigkeit wurde dann durch Filtrieren vom Chlorkalium getrennt und eingedampft. Es hinterblieb ein weißer, kristallinischer Körper: das Kaliumsalz der Säure. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Salzsäure versetzt, wodurch die Säure als öliger Körper ausgefällt wurde, der aber nach einiger Zeit fest wurde. Durch Umkristallisieren aus sehr verdünntem Alkohol wurde die Säure in Form von zu Büscheln zusammengelagerten Nadeln erhalten, die bei 163° schmolzen. Die Säure ist in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Wasser dagegen schwer löslich.

Analysen:

I. 0,0860 Substanz gaben 0,1825 CO_2 = 0,04977 C
= 57,87% C
„ „ „ 0,0372 H_2O = 0,004133 H
= 4,80% H

II. 0,1370 Substanz gaben bei 758 mm Druck und 16° C = 13,2 ccm N = 0,01535 N = 11,20% N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{12}N_2O_4$:			Gefunden: I	II
C_{12}	= 144 =	58,06 %	57,87 %	
H_{12}	= 12 =	4,84 %	4,80 %	
N_2	= 28 =	11,29 %		11,20 %
O_4	= 64 =	25,81 %		
	248 =	100,00 %		

Das Baryumsalz der α-Methyl-β-Phenylhydantoinessigsäure wurde dadurch erhalten, daß 3 g der Säure mit angeschlämmtem kohlensauren Baryum zehn Minuten lang gekocht, filtriert und das Filtrat eingedampft wurde. Der weiße kristallinische Rückstand wurde aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert und so in Form feiner Nadeln erhalten. Das Salz ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Essigäther.

Analysen:

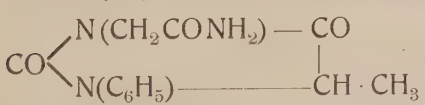
I. 0,1074 Substanz verloren beim Trocknen bei 105° C = 0,0086 = 8,00 % Feuchtigkeit.

Hieraus berechnet sich der Kristallwassergehalt zu drei Molekülen, da die Formel $(C_{12}H_{11}N_2O_4)_2Ba + 3\,H_2O$ = 7,88 % Wasser verlangt.

II. 0,0537 des getrockneten Salzes gaben 0,0197 $BaSO_4$ = 0,01158 Ba = 21,56 % Ba.

Die Formel $(C_{12}H_{11}N_2O_4)_2Ba$ verlangt 21,71 % Ba.

α-Methyl-β-Phenylhydantoinessigsäureamid.



$= C_{12}H_{13}N_3O_3$

2 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin wurden in 21 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst und 0,985

Monochloracetamid hinzugefügt. Diese Lösung wurde drei Stunden auf dem Dampfbade erwärmt, vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und eingedampft; es hinterblieb ein weißer kristallinischer Rückstand, der durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in Form nadelförmiger Kristalle erhalten wurde, die bei 225° schmolzen. In Alkohol und Eisessig löst sich die Verbindung leicht, schwer in Äther und Essigäther, während sie in Wasser ganz unlöslich ist.

Analysen:

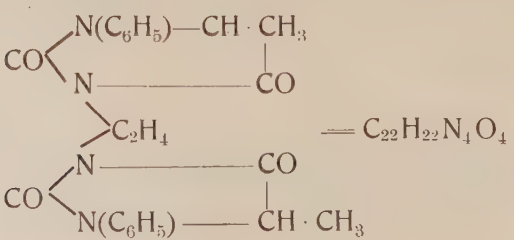
I. 0,0810 Substanz gaben 0,1740 CO_2 = 0,04745 C
= 58,58 % C
„ „ „ 0,0364 H_2O = 0,00404 H
= 4,98 % H

II. 0,1230 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 23° C = 18 ccm N = 0,02034 N = 16,54 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{13}N_3O_3$: Gefunden:

			I	II
C_{12}	= 144	= 58,30 %	58,58 %	
H_{13}	= 13	= 5,26 %	4,98 %	
N_3	= 42	= 17,00 %		16,54 %
O_3	= 48	= 19,44 %		
	247	= 100,00 %		

Di-(α-Methyl-β-Phenyl-)γ-Äthylenhydantoin.



Zur Darstellung wurden 2 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin in 21 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge gelöst, 0,95 Äthylenbromid hinzugefügt und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Dabei schied sich der Körper zunächst als zähe Masse aus, wurde aber bald fest und dann aus Alkohol umkristallisiert und so in Form von Tafeln erhalten, die bei 200° schmolzen, in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Äther und Wasser aber unlöslich waren.

Analysen:

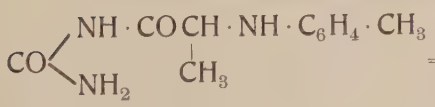
I. 0,0533 Substanz gaben 0,1272 CO_2 = 0,03469 C
= 65,08 % C
„ „ „ 0,0240 H_2O = 0,00266 H
= 4,99 % H

II. 0,0614 Substanz gaben bei 748 mm Druck und 24° C = 7,5 ccm N = 0,008272 N = 13,47 % N.

Berechnet für die Formel $C_{22}H_{22}N_4O_4$: Gefunden:

		I.	II.
C_{22}	= 264 = 65,02 %	65,08 %	
H_{22}	= 22 = 5,42 %	4,99 %	
N_4	= 56 = 13,79 %		13,47 %
O_4	= 64 = 15,76 %		
	406 = 99,99 %		

α-o-Toluididopropionylharnstoff.



= $C_{11}H_{15}N_3O_2$.

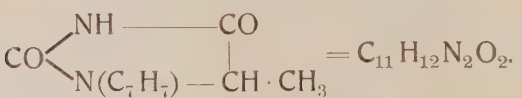
Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3 g Brompropionylharnstoff mit 3 g o-Toluidin und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerohr zwei Stunden lang erwärmt. Beim Verdampfen des Alkohols schieden sich rötlich braune Kristallnadeln von bromwasserstoffsaurem o-Toluidin ab. Mit wenig Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt, ging das bromwasserstoffsaure o-Toluidin in Lösung, während sich der α-o-Toluididopropionylharnstoff ausschied. Derselbe wurde abgesogen, in verdünntem Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat schied sich der Körper in Form von Krystallnadeln aus, die bei 160° schmolzen, in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Äther schwer löslich, in Wasser unlöslich waren.

Analyse:

0,2052 Substanz gaben 0,4510 CO_2 = 0,1230 C
= 59,94 % C
„ „ „ 0,1208 H_2O = 0,01342 H
= 6,54 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}N_3O_2$:			Gefunden:
C_{11}	= 132	59,73 %	59,94 %
H_{15}	= 15	= 6,78 %	6,54 %
N_3	42	19,00 %	
O_2	= 32	= 14,48 %	
	221	= 99,99 %	

α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin.



$= C_{11}H_{12}N_2O_2$.

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 24 g Brompropionylharnstoff mit 15 g o-Toluidin in einem Kolben über freiem Feuer zusammengeschmolzen wurden. Dabei wurde die Mischung zunächst flüssig, dann trat eine lebhafte Entwicklung von Ammoniak ein. Nach beendigter Reaktion wurde der Kolbeninhalt erkalten gelassen, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und der unlösliche Anteil abgesogen. Derselbe wurde mit Natronlauge angerührt, wodurch das Hydantoin in Lösung ging, während ein unlöslicher Körper zurückblieb. Derselbe wurde abgesogen, und dann aus der alkalischen Lösung das Hydantoin durch Salzsäure abgeschieden. Es wurde abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Auf diese Weise wurden Täfelchen erhalten, die bei 167° schmolzen, in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Äther löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analysen:

I. 0,1324 Substanz gaben 0,3142 CO_2 = 0,08569 C
64,72 % C
„ „ „ 0,0688 H_2O = 0,007644 H
5,77 % H.

II. 0,1910 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 14° C = 22 ccm N = 0,02956 N = 13,59 % N.

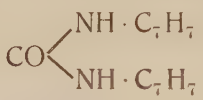
Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden: I.	II.
C_{11}	= 132 = 64,70 %	64,72 %	
H_{12}	= 12 = 5,88 %	5,77 %	
N_2	= 28 = 13,72 %		13,59 %
O_2	= 32 = 15,68 %		
	204 = 99,98 %		

Der bei der Darstellung des α-Methyl-β-o-Tolylhydantoins in Natronlauge unlöslich gebliebene Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und so in Form feiner Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 241° lag. Die Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 11,48% N.

0,0770 Substanz gaben bei 21° C und 766 mm Druck = 7,7 ccm N = 0,008839 N = 11,48% N.

Durch die Analyse und den Schmelzpunkt erwies sich der Körper als

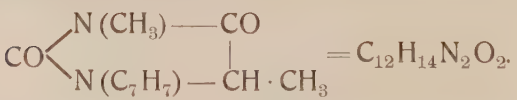
o-Ditolylharnstoff



welcher in genau derselben Weise entstanden ist, wie der Diphenylharnstoff bei der Darstellung des α-Methyl-β-Phenylhydantoins.

Das Kaliumsalz des α-Methyl-β-o-Tolylhydantoins wurde in analoger Weise hergestellt wie das Salz des α-Methyl-β-Phenylhydantoins. Es bildete tafelförmige Kristalle, die in Wasser, Eisessig, Essigäther und Alkohol sehr leicht, in Äther unlöslich waren.

α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Methylhydantoin.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1,5 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin in 15 ccm alkoholischer

$^1/_2$ Normal-Kalilauge gelöst, 1,5 g Methyljodid hinzugefügt und diese Lösung mehrere Stunden im Autoklaven im Wasserbade erhitzt. Darauf wurde sie in einer Porzellanschale eingedampft und der ölige, braune Rückstand mit Wasser aufgenommen. Derselbe wurde bald fest, abgesogen, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert in Form nadelförmiger Kristalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 114° lag, und die in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

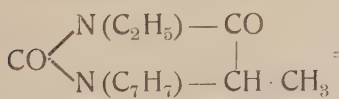
Analysen:

I. 0,1182 Substanz gaben 0,2876 CO_2 = 0,07843 C
= 66,35 % C
„ „ „ 0,0674 H_2O = 0,007488 H
= 6,33 % H.

II. 0,0795 Substanz gaben bei 14° C und 766 mm Druck = 8,6 ccm N = 0,01019 N = 12,82 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:			Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144 =	66,05 %	66,35 %	
H_{14}	= 14 =	6,42 %	6,33 %	
N_2	= 28 =	12,84 %		12,82 %
O_2	= 32 =	14,69 %		
	218 =	100,00 %		

α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Äthylhydantoin.



$= C_{13}H_{16}N_2O_2.$

Eine Lösung von 2 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin und 2 g Äthyljodid in 20 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-

Kalilauge wurden drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das dabei ausgeschiedene Jodkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Körper als eine zähe Masse aus, die auf keine Weise kristallinisch erhalten werden konnte. Dieselbe wurde ausgeäthert und so der Körper als ein hellbraunes Öl erhalten, das in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser aber unlöslich war.

Analyse:

0,1404 Substanz gaben 0,3468 CO_2 = 0,09458 C
= 67,36 % C
„ „ „ 0,0810 H_2O = 0,0090 H
= 6,41 % H.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{16}N_2O_2$:		Gefunden:
C_{13} = 156	= 67,24 %	67,36 %
H_{16} 16	= 6,89 %	6,41 %
N_2 = 28	= 12,07 %	
O_2 = 32	= 13,79 %	
232	= 99,99 %	

α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Allylhydantoin.

$$CO\begin{cases} N(C_3H_5) - CO \\ N(C_7H_7) - CH \cdot CH_3 \end{cases} = C_{14}H_{16}N_2O_2.$$

1,5 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin wurden in 15 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge gelöst, 1,5 g Allyljodid hinzugefügt und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das dabei frei gewordene Jod wurde durch Natriumthiosulfat entfernt, die

Flüssigkeit eingedampft und mit Wasser versetzt, wodurch sich der Körper ölig abschied. Es gelang nicht, denselben kristallinisch zu erhalten. Die Verbindung wurde deshalb ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Äthers als ein gelbbraunes Öl erhalten, welches in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich war.

Analysen:

I. 0,1140 Substanz gaben 0,2862 CO_2 · 0,07806 C
= 68,47 % C

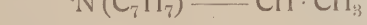
„ „ „ 0,0640 H_2O = 0,00711 H
= 6,23 % H

II. 0,1322 Substanz gaben bei 772 mm Druck und 22° C = 13,2 ccm N = 0,01519 N = 11,49 % N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2$: Gefunden:

		I.	II.
C_{14}	= 168 = 68,85 %	68,47 %	
H_{16}	= 16 = 6,55 %	6,23 %	
N_2	= 28 = 11,47 %		11,49 %
O_2	= 32 = 13,11 %		
	244 = 99,98 %		

α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Brompropylhydantoin.



= $C_{14}H_{17}N_2O_2Br$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α Methyl-β-o-Tolyl-γ-Allylhydantoin mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Überschuß versetzt und im geschlossenen Rohr im Wasserbade sechs

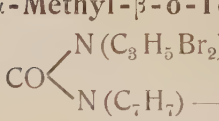
Stunden lang erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zu dem Reaktionsprodukt schied sich der Körper ölig ab. Alle Versuche ihn kristallinisch zu erhalten, mißlangen. Er wurde deshalb in Äther gelöst, diese Lösung mit Chlorcalcium entwässert und eingedampft. Der Körper hinterblieb so als ein gelbbraunes Öl, welches in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser aber unlöslich war.

Analyse:

0,0664 Substanz gaben 0,0384 Ag Br = 0,01634 Br = 24,60 % Br

Die Formel $C_{14}H_{17}N_2O_2Br$ verlangt 24,61 % Br.

α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Dibrompropylhydantoin.



$= C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2.$

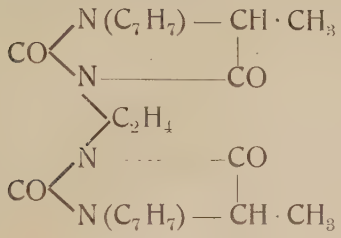
Dieser Körper wurde dargestellt, indem 2,4 g α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Allylhydantoin in 25 ccm Eisessig gelöst und dieser Lösung 8 g einer 20 %igen Lösung von Brom in Eisessig in Absätzen hinzugefügt wurden. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Körper als ein gelbliches Öl aus. Nachdem er mehrere Male in Alkohol gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt war, kristallisierte er aus verdünntem Alkohol in Form von derben Nadeln aus, die bei 104° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

Analyse:

0,2369 Substanz gaben 0,2184 Ag Br = 0,09293 Br = 39,37 % Br

Die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2$ verlangt 39,60 % Br.

Di-(α-Methyl-β-o-Tolyl-)γ-Äthylenhydantoin.



$$- C_{24}H_{26}N_4O_4.$$

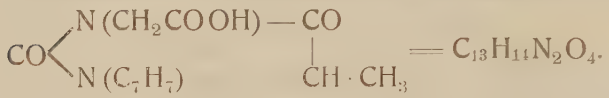
Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 3,8 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin und 1,9 g Aethylenbromid in 44 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das hierbei ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und dem Filtrat Wasser zugefügt, wodurch der Körper sich als ein Öl ausschied, das auf keine Weise kristallinisch erhalten werden konnte. Dasselbe war in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Äther schwerer löslich, in Wasser dagegen ganz unlöslich.

Analyse:

0,1071 Substanz gaben 0,2600 CO_2 = 0,0709 C
= 66,19 % C
„ „ „ 0,0560 H_2O = 0,006222 H
= 5,81 % H.

Berechnet für die Formel $C_{24}H_{26}N_4O_4$:			Gefunden:
C_{24}	= 288	= 66,36 %	66,19 %
H_{26}	= 26	= 5,99 %	5,81 %
N_4	= 56	= 12,90 %	
O_4	64	= 14,74 %	
	434	= 99,99 %	

α-Methyl-β-o-Tolylhydantoinessigsäure.



$= C_{13}H_{14}N_2O_4$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von 3 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin und 1,43 g Monochloressigsäure in 60 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge fünf Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure versetzt. Dadurch schied sich der Körper als ein weissliches Öl ab, das nach einiger Zeit fest wurde. Durch Umkristallisieren aus alkoholhaltigem Wasser wurden nadelförmige Kristalle erhalten, die bei 182° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser und Äther schwer löslich waren.

Analysen:

I. 0,1312 Substanz gaben 0,2880 CO_2 = 0,07854 C
= 59,86 % C
„ „ „ 0,0630 H_2O = 0,0070 H
= 5,33 % H

II. 0,1221 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 19° C 11,5 ccm N 0,01322 N 10,83 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_4$:			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156	= 59,54 %	59,86 %	
H_{14}	14	5,34 %	5,33 %	
N_2	= 28	= 10,68 %		10,83 %
O_4	= 64	= 24,42		
	262	= 99,98 %		

Das Baryumsalz der α-Methyl-β-o-Tolylhydantoinessigsäure wurde in der Weise erhalten, daß die alkoholisch-wässrige Lösung derselben mit kohlensaurem Baryum gesättigt wurde. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Das Salz kristallisierte so in kleinen Nadeln, die in Wasser, Eisessig und Alkohol löslich, in Äther unlöslich waren.

Analyse:

I. 0,8584 des Salzes verloren bei 105° = 0,0666 H_2O
= 7,75 % H_2O

Hieraus berechnet sich der Kristallwassergehalt zu drei Molekülen, da die Formel

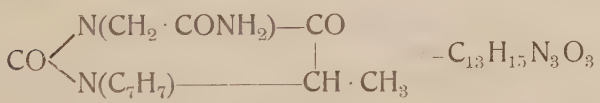
$(C_{13}H_{13}N_2O_4)_2\ Ba + 3\ H_2O = 7{,}57\ \%\ H_2O$

verlangt.

II. 0,1450 des getrockneten Salzes gaben 0,0510 $BaSO_4$
= 0,02999 Ba = 20,68 % Ba.

Die Formel $(C_{13}H_{13}N_2O_4)_2\,Ba$ verlangt 20,78 % Ba.

α-Methyl-β-o-Tolylhydantoinessigsäureamid.



$-C_{13}H_{15}N_3O_3$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin und 1,2 g Monochloracetamid in 20 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das dabei ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser versetzt und dadurch bald fest. Aus verdünntem Alkohol umkristalli-

siert wurde der Körper in Form von kleinen Täfelchen erhalten, die bei 166° schmolzen und in Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Äther schwer löslich, in Wasser vollständig unlöslich waren.

Analysen:

I. 0,1126 Substanz gaben 0,2478 CO_2 = 0,06758 = 60,02 % C

„ „ „ 0,0605 H_2O = 0,006722 H = 5,97 % H

II. 0,1170 Substanz gaben bei 766 mm Druck und 19° C = 16 ccm N = 0,01854 N = 15,84 % N.

Für die Formel $C_{13}H_{15}N_3O_3$ berechnet:

		Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156 = 59,77 %	60,02 %	
H_{15}	= 15 = 5,74 %	5,97 %	
N_3	= 42 = 16,09 %		15,84 %
O_3	= 48 = 18,39 %		
	261 = 99,99 %		

α-m-Toluididopropionylharnstoff.

$= C_{11}H_{15}N_3O_2$

2 g Brompropionylharnstoff und 2 g m-Toluidin wurden in etwa 20 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung etwa zwei Stunden lang auf dem Dampfbade im Kolben am Steigerohr erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde dann eingedampft und der ölige, braune Rückstand mit Wasser versetzt. Dadurch schied sich der Körper schmutzig rotbraun ab. Derselbe wurde

abgesogen, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde der Körper in Form von Täfelchen erhalten, die bei 156° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig, auch in Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

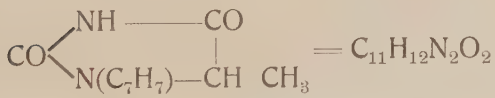
Analysen:

I, 0,1450 Substanz gaben 0,3173 CO_2 = 0,08653 C
= 59,68 % C
„ „ „ 0,0840 H_2O = 0,00933 H
= 6,43 % H

II. 0,0876 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 19° C = 14,5 ccm N = 0,01667 N = 19,03 % N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}N_3O_2$:		Gefunden: I.	II.
C_{11} = 132	= 59,73 %	59,68 %	
H_{15} = 15	= 6,78 %	6,43 %	
N_3 = 42	= 19,00 %		19,03 %
O_2 32	= 14,48 %		
221	= 99,99 %		

α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin.



$= C_{11}H_{12}N_2O_2$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 24 g Brompropionylharnstoff mit 15 g m-Toluidin in einem Kolben über freiem Feuer zusammengeschmolzen wurden. Der Inhalt wurde zunächst flüssig, dann trat eine lebhafte Entwicklung von Ammoniak auf. Das

beim Erkalten erhärtete Reaktionsprodukt wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgeweicht, abgesogen und mit Natronlauge im Überschuss versetzt, wobei der grösste Teil desselben in Lösung ging, aber eine kleine Menge eines kristallinischen Körpers zurückblieb. Derselbe wurde abgesogen und aus der alkalischen Lösung das Hydantoin durch Salzsäure wieder gefällt. Dasselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert in Form gut ausgebildeter Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 137° lag, und die in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

Analysen:

I. 0,1224 Substanz gaben 0,2898 CO_2 = 0,07903 C
= 64,57 % C
„ „ „ 0,0640 H_2O = 0,00711 H
5,80 % H

II. 0,1240 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 21° C. = 15.2 ccm N = 0,01740 N = 14,03 % N.

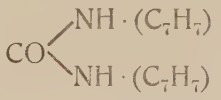
Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{11}	= 132	= 64,70 %	64,57 %	
H_{12}	= 12	= 5,88 %	5,80 %	
N_2	= 28	= 13,72 %		14,03 %
O_2	= 32	= 15,68 %		
	204	= 99,98 %		

Das Kaliumsalz des α-Methyl-β-m-Tolylhydantoins kristallisierte aus einer Lösung von 2 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin in 20 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge in Täfelchen aus. Dasselbe ist in Wasser

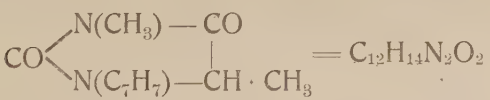
Essigäther und Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich.

Der bei der Darstellung des α-Methyl-β-m-Tolylhydantoins in Natronlauge unlösliche Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und so in Form von feinen Nadeln erhalten, die bei 217° schmolzen. Durch den Schmelzpunkt sowohl wie durch die Kristallform erwies sich derselbe als

m-Ditolylharnstoff



α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Methylhydantoin.



Eine Lösung von 2 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin in 20 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge wurde mit 2 g Methyljodid versetzt und im Autoklaven vier Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Dieselbe wurde dann eingedampft, das frei gewordene Jod durch Natriumthiosulfat entfernt und der Rückstand mit Wasser angerührt. Der Körper schied sich dadurch zunächst ölig ab, wurde aber bald fest. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde er in Form grosser Nadeln erhalten, die bei 89° schmolzen, und die in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analysen:

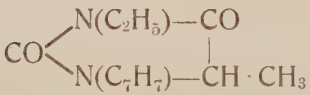
I. 0,0550 Substanz gaben 0,1332 CO_2 = 0,03633 C
= 66,05 % C

„ „ „ 0,0320 H_2O = 0,00355 H
= 6,45 % H

II. 0,1054 Substanz gaben bei 756 mm Druck und 20° C = 12,3 ccm N = 0,01399 N = 13,27 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:			Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144	= 66,05 %	66,05 %	
H_{14}	= 14	= 6,42 %	6,45 %	
N_2	= 28	= 12,84 %		13,27 %
O_2	= 32	= 14,69 %		
	218	= 100,00 %		

α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Äthylhydantoin.



= $C_{13}H_{16}N_2O_2$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin in 20 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge gelöst und 2 g Äthyljodid hinzugefügt wurden. Diese Lösung wurde im Autoklaven vier Stunden lang im Wasserbade erhitzt, dann zur Entfernung des frei gewordenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung versetzt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, wodurch sich der Körper zunächst ölig abschied. Nach längerem Stehen an einem kühlen Orte wurde er fest und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert in Form farbloser Blättchen er-

halten, deren Schmelzpunkt bei 76° lag. Dieselben sind in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser aber unlöslich.

Analysen:

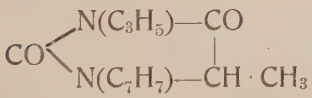
I. 0,0940 Substanz gaben 0,2324 CO_2 = 0,06338 C
= 67,42 % C
„ „ „ 0,0560 H_2O = 0,00622 H
= 6,62 % H

II. 0,1252 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 16° C = 13 ccm N = 0,01515 N = 12,10 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{16}N_2O_2$: Gefunden:

			I.	II.
C_{13}	= 156	= 67,24 %	67,42 %	
H_{16}	= 16	= 6,89 %	6,62 %	
N_2	= 28	= 12,07 %		12,10 %
O_2	= 32	= 13,79 %		
	232	= 99,99 %		

α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Allylhydantoin.



$= C_{14}H_{16}N_2O_2$

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 8 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin und 8 g Allyljodid in 80 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung vier Stunden lang auf dem Dampfbade erwärmt. Zur Entfernung des dabei frei gewordenen Jods wurde Natriumthiosulfatlösung hinzugefügt und die Flüssigkeit eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, wodurch sich der Körper zu-

nächst ölig abschied, aber nach einigem Stehen fest wurde. Er wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und so in Form von Täfelchen erhalten, die bei 58° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

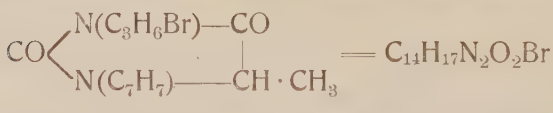
Analysen:

I. 0,1464 Substanz gaben 0,3721 CO_2 = 0,1014 C
= 69,26 % C
„ „ „ 0,0850 H_2O = 0,00944 H
= 6,45 % H

II. 0,1350 Substanz gaben bei 754 mm Druck und 16° C = 14 ccm N = 0,01619 N = 11,99 % N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2$:			Gefunden: I	II
C_{14}	= 168	= 68,85 %	69,26 %	
H_{16}	= 16	= 6,55 %	6,45 %	
N_2	= 28	= 11,47 %		11,99 %
O_2	= 32	= 13,11 %		
	244	= 99,98 %		

α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Brompropylhydantoin.



$= C_{14}H_{17}N_2O_2Br$

Dieser Körper wurde dargestellt, indem 2 g α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Allylhydantoin in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst und diese Lösung im geschlossenen Rohr sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurde. Aus dem Reaktionsprodukt fiel auf Zusatz von Wasser der Körper als ein gelbliches Oel

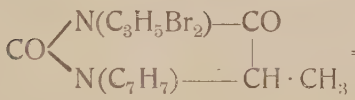
aus, welches aber nach längerem Stehen fest wurde. Aus Alkohol umkristallisiert wurde der Körper in Form derber Nadeln erhalten, die bei 92° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analyse:

0,1368 Substanz gaben 0,0796 AgBr = 0,03386 Br
= 24,76 % Br.

Die Formel $C_{14}H_{17}N_2O_2Br$ verlangt 24,61 % Br.

α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Dibrompropylhydantoin.



$= C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2$

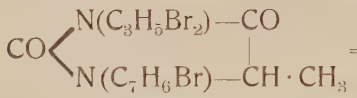
Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2,4 g α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Allylhydantoin in etwa 25 ccm Eisessig gelöst und 8 g einer 20prozentigen Lösung von Brom in Eisessig in Absätzen hinzugefügt. Dieser Zusatz geschah unter Kühlung beider Lösungen mit Eis, um den Eintritt von Brom in den Benzolkern zu vermeiden, was bei gewöhnlicher Temperatur eingetreten wäre. Durch Hinzufügung von Wasser trat eine milchige Trübung ein und der Körper schied sich als eine harzartige, grünlich braune Masse ab. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wurde der Körper schließlich aus verdünntem Alkohol in Form sehr feiner Nadeln erhalten, die bei 85° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

Analyse:

0,0836 Substanz gaben 0,0780 AgBr = 0,03319 Br
= 39.70 % Br

Die Formel $C_{11}H_{16}N_2O_2Br_2$ verlangt 39,60 % Br.

α-Methyl-β-m-Bromtolyl-γ-Dibrompropylhydantoin.



$= C_{14}H_{15}N_2O_2Br_3$

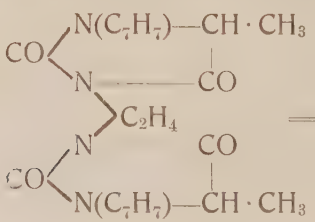
Diese Verbindung wurde erhalten, indem 2,4 g α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Allylhydantoin in etwa 25 ccm Eisessig gelöst und dieser Lösung 16 g einer 20prozentigen Lösung von Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur in Absätzen hinzugefügt wurden. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Körper milchig aus, setzte sich dann bald ölig ab und wurde nach einigem Stehen fest. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, wurde er in Form gut ausgebildeter Nadeln erhalten, die bei 89° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

Analyse:

0,1332 Substanz gaben 0,1550 AgBr = 0,06595 Br
= 49,58 % Br

Die Formel $C_{14}H_{15}N_2O_2Br_3$ verlangt 49,68 % Br.

Di-(α-Methyl-β-m-Tolyl-)γ-Aethylenhydantoin.



$= C_{21}H_{26}N_4O_4$

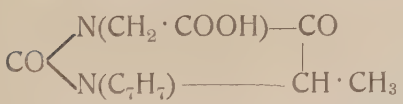
Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 3,8 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin und 1,9 g Äthylenbromid in 44 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung vier Stunden lang im Autoklaven im Wasserbade erhitzt wurde. Das dabei ausgeschiedene Bromkalium wurde alfiltriert und dem Filtrat Wasser zugefügt, wodurch sich der Körper ölig abschied. Es war nicht möglich, ihn kristallinisch zu bekommen. Er ist in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Äther weniger löslich, in Wasser unlöslich.

Analyse:

0,0870 Substanz gaben 0,2112 CO_2 = 0,0576 C
= 66,20 % C
0,0870 Substanz gaben 0,0460 H_2O = 0.00511 H
= 5,87 % H.

Berechnet für die Formel $C_{24}H_{26}N_4O_4$:			Gefunden:
C_{24}	= 288	= 66,36 %	66,20 %
H_{26}	= 26	= 5,99 %	5,87 %
N_4	= 56	= 12,90 %	
O_4	= 64	= 14,74 %	
	434	= 99,99 %.	

α-Methyl-β-m-Tolylhydantoinessigsäure.



= $C_{13}H_{14}N_2O_4$

1,43 g Monochloressigsäure und 3 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin wurden in 60 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung fünf Stunden lang im Kolben am Steigerohr auf dem Wasserbade

erwärmt. Das abgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der weiße kristallinische Rückstand wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wodurch sich der Körper als ein weißliches Öl ausschied, das aus alkoholhaltigem Wasser kristallinisch in Form von derben Nadeln erhalten wurde, die bei 148° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser schwerer löslich waren.

I. 0,1284 Substanz gaben 0,2808 CO_2 = 0,07658 C
= 59,64% C
„ „ „ 0,0588 H_2O = 0,006533 H
= 5,09% H

II. 0,1246 Substanz gaben 0,2722 CO_2 = 0,07424 C
= 59,58% C
„ „ „ 0,0623 H_2O = 0,006922 H
= 5,55% H

III. 0,1412 Substanz gaben bei 756 mm Druck und 16° C = 13 ccm N = 0,01508 N = 10,68% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_4$:			Gefunden: I	II	III
C_{13} =	156	= 59,54%	59,64%	59,58%	
H_{14} =	14	= 5,34%	5,09%	5,55%	
N_2 =	28	= 10,68%			10,68%
O_4 =	64	= 24,42%			
	262	= 99,98%			

Das Baryumsalz der α-Methyl-β-m-Tolylhydantoinessigsäure wurde dadurch erhalten, daß eine alkoholisch-wässrige Lösung derselben mit angeschlämmtem Baryumcarbonat zehn Minuten lang gekocht, dann filtriert und

das Filtrat eingedampft wurde. Der kristallinische Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und so das Salz in nadelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser und Eisessig leicht, in Äther Essigäther und Alkohol schwerer löslich waren.

Analysen:

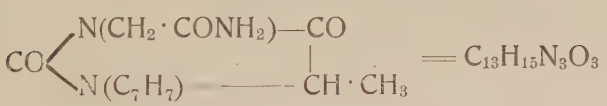
I. 0,1642 des Baryumsalzes verloren bei 105° = 0,0090 H_2O = 5,48% H_2O.

Hieraus berechnet sich der Kristallwassergehalt zu zwei Molekülen, da die Formel $(C_{13}H_1 N_2O_4)_2Ba + 2 H_2O$ = 5,18% H_2O verlangt.

II. 0,1098 des getrockneten Salzes gaben 0,0382 $BaSO_4$ = 0,002246 Ba = 20,45% Ba.

Die Formel $(C_{13}H_{13}N_2O_4)_2Ba$ verlangt 20,78% Ba.

α-Methyl-β-m-Tolylhydantoinessigsäureamid.



$= C_{13}H_{15}N_3O_3$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin und 1,2 g Monochloracetamid in 20 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerohr erhitzt wurde. Das abgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein weißer kristallinischer Rückstand, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert in Form von Täfelchen erhalten wurde, die bei 159° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

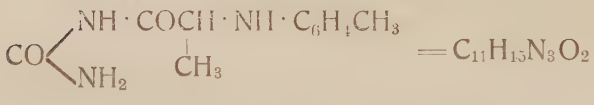
Analysen:

I. 0.1520 Substanz gaben 0,3340 CO_2 = 0,09109 C
= 59,93% C
„ „ „ 0,0852 H_2O = 0,009466 H
= 6,22% H

II. 0,0946 Substanz gaben bei 766 mm Druck und 24° C
= 13,5 ccm N = 0,01526 N = 16,13% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{15}N_3O_3$:		Gefunden: I	II
C_{13}	= 156 = 59,77%	59,93%	
H_{15}	= 15 = 5,74%	6,22%	
N_3	= 42 = 16,09%		16,13%
O_3	= 48 = 18,39%		
	261 = 99,99%		

α-p-Toluididopropionylharnstoff.



$= C_{11}H_{15}N_3O_2$

6 g Brompropionylharnstoff wurden mit 6,5 g p-Toluidin und etwa 60 ccm Alkohol auf dem Wasserbade in einem Kolben am Steigerohre eine Stunde lang erwärmt. Beim Verdampfen des Alkohols schieden sich Kristalle von bromwasserstoffsaurem p-Toluidin aus. Durch Zusatz von Wasser gingen dieselben in Lösung, während sich der p-Toluididopropionylharnstoff ausschied. Derselbe wurde abgesogen, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden so tafelförmige Kristalle erhalten, die bei 160° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Äther schwer löslich, in Wasser unlöslich waren.

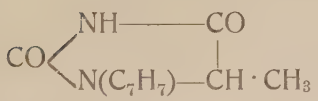
Analysen:

I. 0,2086 Substanz gaben 0,455 CO_2 = 0,1241 C
= 60,00% C
„ „ „ 0,1228 H_2O = 0,01364 H
= 6,59% H

II. 0,1580 Substanz gaben bei 752 mm Druck und 24° C = 26,5 ccm N = 0,02939 N = 18,60% N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}N_3O_2$:		Gefunden: I	II
C_{11} = 132	= 59,73%	60,00%	
H_{15} = 15	= 6,78%	6,59%	
N_3 = 42	= 19,00%		18,60%
O_2 = 32	= 14,48%		
221	= 99,99%		

α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin.



= $C_{11}H_{12}N_2O_2$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 24 g Brompropionylharnstoff mit 15 g p-Toluidin in einem Kolben über freiem Feuer zusammengeschmolzen wurden. Es trat dabei eine Entwicklung von Ammoniak ein. Nach dem Erkalten wurde der erstarrte Inhalt mit salzsäurehaltigem Wasser aufgeweicht, abgesogen und dann in Natronlauge gelöst, wobei ein kleiner Teil eines kristallinischen Körpers ungelöst zurückblieb. Aus der alkalischen Lösung wurde das Hydantoin durch Salzsäure wieder ausgefällt, abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden so

Kristallnadeln erhalten, die bei 173° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

I. 0,1222 Substanz gaben 0,2906 CO_2 = 0,07925 C
= 64,85% C
„ „ „ 0,0644 H_2O = 0,007155 H
= 5,85% H

II. 0,1537 Substanz gaben bei 754 mm Druck und 22° C = 19,5 ccm N = 0,02181 N = 14,13% N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:

			Gefunden: I	II
C_{11}	= 132	= 64,70%	64,85%	
H_{12}	= 12	= 5,88%	5,85%	
N_2	= 28	= 13,72%		14,13%
O_2	= 32	= 15,68%		
	204	= 99,98%		

Das Kaliumsalz der α-Methyl-β-p-Tolylhydantoins wurde erhalten, indem 3 g desselben in 30 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge gelöst wurden. Aus der eingeengten Lösung kristallisierte es in Form von feinen Nadeln aus, die zu Häufchen zusammengelagert waren.

Der bei der Darstellung des α-Methyl-β-p-Tolylhydantoins erhaltene in Natronlauge unlösliche Körper wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert. Durch seine Kristallform, seinen Schmelzpunkt (255°) und die Analysen wurde er als

p-Ditolylharnstoff

$$CO\begin{cases} NH(C_7H_7) \\ NH(C_7H_7) \end{cases}$$

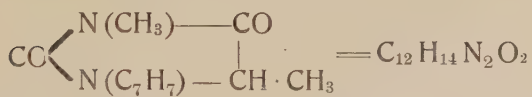
identifiziert.

Die Verbrennung ergab einen Gehalt an C = 75,30% und an H = 6,92%.

Die Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 11,84% N.

Der p-Ditolylharnstoff verlangt einen Gehalt an C = 75,00%, an H = 6,66%, an N = 11,66%.

α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Methylhydantoin.



$= C_{12}H_{14}N_2O_2$

Eine Lösung von 2 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin und 2 g Methyljodid in 20 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge wurde im Autoklaven fünf Stunden lang im Wasserbade erhitzt, und das Reaktionsprodukt eingedampft. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der durch Zusatz von Wasser bald fest wurde. Derselbe wurde abgesogen und mit Wasser gewaschen. Der Körper wurde dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und so in Form derber Nadeln erhalten, die bei 96° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

Analysen:

I. 0,1198 Substanz gaben 0,2916 CO_2 0,07952 C
= 66,38% C
„ „ „ 0,0688 H_2O = 0,007644 H
= 6,38% H

II. 0,0980 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 13° C = 10,6 ccm N = 0,01259 N = 12,84% N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{12}	= 144 =	66,05 %	66,38 %	
H_{14}	= 14 =	6,42 %	6,38 %	
N_2	= 28 =	12,84 %		12,84 %
O_2	= 32 =	14,69 %		
	218 =	100,00 %		

α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Äthylhydantoin.

$$CO\begin{cases} N(C_2H_5)—CO \\ N(C_7H_7)—CH \cdot CH_3 \end{cases} = C_{13}H_{16}N_2O_2$$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin und 2 g Athyljodid in 20 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung im Kolben am Steigerohr auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach etwa drei Stunden war die Umsetzung beendet. Die Flüssigkeit wurde eingedampft und der kristallinische Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dadurch schied sich der Körper zunächst ölig ab, wurde aber bald fest. Er wurde abgesogen, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert in Form von Blättchen erhalten, die bei 86° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analysen:

I. 0,1238 Substanz gaben 0,3053 CO_2 = 0,08326 C
= 67,25 % C

„ „ „ 0,0746 H_2O = 0,008288 H
= 6,69 % H

II. 0,1272 Substanz gaben bei 754 mm Druck und 19,5° C = 13,7 ccm N = 0,01558 N = 12,24 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{16}N_2O_2$:			Gefunden: I.	II.
C_{13} =	156 =	67,24 %	67,25 %	
H_{16} =	16 =	6,89 %	6,69 %	
N_2 =	28 =	12,07 %		12,24 %
O_2 =	32 =	13,79 %		
	232 =	99,99 %		

α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Allylhydantoin.

$$CO\begin{cases} N(C_3H_5) - CO \\ N(C_7H_7) \quad CH \cdot CH_3 \end{cases} = C_{14}H_{16}N_2O_2$$

6 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin wurden in 60 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge gelöst und dieser Lösung 6 g Allyljodid hinzugefügt. Nachdem dieselbe dann im Kolben am Steigerohr drei Stunden lang auf dem Dampfbade erwärmt und die alkalische Reaktion verschwunden war, wurde die Lösung eingedampft. Der kristallinische Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wodurch sich der Körper abschied. Derselbe wurde abgesogen, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert in Form langer Nadeln erhalten, die bei 96° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

Analysen:

I. 0,1612 Substanz gaben 0,4074 CO_2 = 0,1111 C
= 68,92 % C
„ „ „ 0,0936 H_2O = 0,0104 H
= 6,45 % H

II. 0,2200 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 17° C = 22,5 ccm N = 0,02625 N = 11,93 % N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2$:			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168	= 68,85 %	68,92 %	
H_{16}	= 16	= 6,55 %	6,45 %	
N_2	= 28	= 11,47 %		11,93 %
O_2	= 32	= 13,11 %		
	244	= 99,98 %		

α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Brompropylhydantoin.

$= C_{14}H_{17}N_2O_2Br$

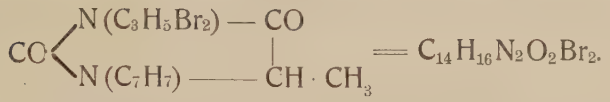
Dieser Körper wurde dargestellt, indem 1 g α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Allylhydantoin mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Überschuß im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, wodurch sich der Körper in öligen Tropfen ausschied. Nach einigen Stunden wurde er fest. Er wurde dann abgesogen, gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert in Form von Nadeln erhalten, die bei 85° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

Analyse:

0,1034 Substanz gaben 0,0598 Ag Br 0,02544 Br = 24,60 % Br

Die Formel $C_{11}H_{17}N_2O_2Br$ verlangt 24,61 % Br.

α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Dibrompropylhydantoin.



$= C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2.$

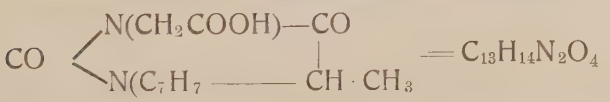
2,4 g α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Allylhydantoin wurden in etwa 25 ccm Eisessig gelöst und 8 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig in Absätzen hinzugegeben. Der Körper wurde darauf durch Zusatz von Wasser zur Ausscheidung gebracht, abgesogen und aus Alkohol umkristallisiert. Er wurde so in nadelförmigen Kristallen erhalten, die bei 101° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren.

Analyse:

0,1260 Substanz gaben 0,1168 AgBr · 0,04970 Br
= 39,44 % Br

Die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2$ verlangt einen Gehalt von 39,60 % Br.

α-Methyl-β-p-Tolylhydantoinessigsäure.



$= C_{13}H_{14}N_2O_4$

Die Darstellung dieses Körpers geschah in der Weise, daß eine Lösung von 3 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin und 1,43 g Monochloressigsäure in 60 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge fünf Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Das dabei abgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft. mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure versetzt. Dadurch schied sich der Körper als ein

weißliches Öl aus, das durch Umkristallisieren aus stark verdünntem Alkohol in Form feiner Nadeln erhalten wurde, die bei 179° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Äther löslich, in Wasser schwer löslich waren.

Analysen:

I. 0,1476 Substanz gaben 0,3212 CO_2 = 0,0876 C
= 59,34 % C
„ „ „ 0,0700 H_2O = 0,00777 H
= 5,26 % H

II. 0,1336 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 24° C = 13 ccm N = 0,01461 N = 10,93 % N

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_4$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{13}	= 156	= 59,54 %	59,34 %	
H_{14}	= 14	= 5,34 %	5,26 %	
N_2	= 28	= 10,68 %		10,93 %
O_4	= 64	= 24,42 %		
	262	= 99,98 %		

Das Baryumsalz der α-Methyl-β-p-Tolylhydantoinessigsäure wurde erhalten, indem deren alkoholisch-wässrige Lösung mit angeschlämmtem Baryumkarbonat zehn Minuten lang gekocht, filtriert und das Filtrat eingedampft wurde. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert und so das Salz in nadelförmigen Kristallen erhalten, die in Wasser und Eisessig leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Essigäther und Äther unlöslich waren.

Analysen:

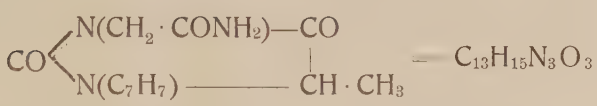
I. 0,1638 Substanz verloren bei 105° 0,0086 H_2O
= 5,25 % H_2O

Hieraus berechnet sich der Kristallwassergehalt zu zwei Molekülen, da die Formel $(C_{13}H_{13}N_2O_4)_2$ Ba+2 H_2O = 5,18 % H_2O verlangt.

II. 0,1442 des getrockneten Salzes gaben 0,05009 Ba SO_4
= 0,02945 Ba = 20,42 % Ba.

Die Formel $(C_{13}H_{13}N_2O_4)_2$ Ba verlangt 20,78 % Ba.

α-Methyl-β-p-Tolylhydantoinessigsäureamid.



$= C_{13}H_{15}N_3O_3$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 1 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin und 0,6 Monochloracetamid in 10 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge gelöst, und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerohr erhitzt wurde. Das ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der kristallinische Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und der Körper so in Form von Nadeln erhalten, die bei 205° schmolzen und in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther und Essigäther schwer löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analysen:

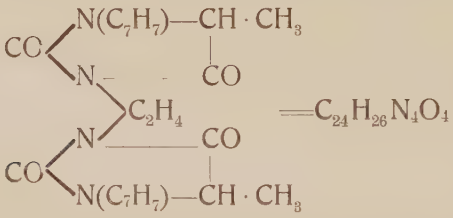
I. 0,1640 Substanz gaben 0,3608 CO_2 . 0,0984 C
= 60,00 % C

„ „ „ 0,0836 H_2O = 0,009288 H
5,66 % H

II. 0,1150 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 26° C = 16,6 ccm N = 0,01847 N = 16,06 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{15}N_3O_3$:		Gefunden: I.	II.
C_{13} = 156 = 59,77 %		60,00 %	
H_{15} = 15 = 5,74 %		5.66 %	
N_3 = 42 = 16,09 %			16,06 %
O_3 = 48 = 18,39 %			
261 = 99,99 %			

Di-(α-Methyl-β-p-Tolyl-)-γÄthylenhydantoin.



2,4 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin und 0,94 g Äthylenbromid wurden in 29 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung vier Stunden lang auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerohr erhitzt. Das ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Durch Zusatz von Wasser zu dem Rückstand wurde der Körper zunächst als ein Öl erhalten, welches aber bald fest wurde und aus Alkohol umkristallisiert in feinen Nadeln erhalten wurde, die bei 173° schmolzen und in Essigäther, Eisessig und Alkohol löslich, in Äther und Wasser unlöslich waren.

Analyse:

0,0866 Substanz gaben 0,2110 CO_2 = 0,05755 C
= 66,45 % C

„ „ „ 0,0454 H_2O = 0,005044 H
= 5,82 % H

Berechnet für die Formel $C_{24}H_{26}N_4O_4$:			Gefunden:
C_{24}	= 288	= 66,36 %	66,45 %
H_{26}	= 26	= 5,99 %	5,82 %
N_4	= 56	= 12,90 %	
O_4	= 64	= 14,74 %	
	434	= 99,99 %	

Daß in der Tat die dargestellten Verbindungen Derivate des Phenyl- respektive des o-m-p-Tolylhydantoins sind, wurde durch die Verseifung des α-Methyl-β-Phenyl-γ-Äthylhydantoins bewiesen. Es wurden hierzu 3 g dieses Hydantoins in einem Kolben mit zirka 100 g Wasser angeschüttelt, Ätzkali im Überschuß hinzugefügt und diese Mischung der Destillation unterworfen. Das alkalisch reagierende Destillat wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen unter öfterem Ersatz der abdestillierten Flüssigkeit. Nach ungefähr sechsstündiger Destillation war die Verseifung beendigt, das Destillat wurde bis auf eine geringe Menge eingedampft, filtriert und mit Platinchlorid versetzt, wodurch sich orangegelbe Blättchen von salzsaurem Äthylaminplatinchlorid ausschieden. Dieselben wurden abgesogen und mit Alkohol gewaschen.

Die Platinbestimmung dieses salzsauren Äthylaminplatinchlorids ergab 38 · 91 % Pt.

0,0956 desselben gaben 0,0372 Pt = 38,91 % Pt.

Die Formel $(C_2H_5NH_2HCl)_2\ PtCl_4$ verlangt 38,94 % Pt.

Der Rückstand im Kolben wurde vorsichtig mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei eine Gasentwicklung stattfand, und sich dann ein weißer Körper ausschied, der aus heißem Wasser umkristallisiert in Form farbloser Blättchen erhalten wurde, die bei 162° schmolzen und sich als Anilidopropionsäure erwiesen.

Die Spaltung des α-Methyl-β-Phenyl-γ-Äthylhydantoins vollzieht sich nach der Formel:

$$CO\begin{cases} N(C_2H_5)—CO \\ N(C_6H_5)—CH\cdot CH_3 \end{cases} + 3\,KOH =$$

$$C_2H_5NH_2 + K_2CO_3 + CH_3CH(NHC_6H_5)COOK$$

Es ist also durch diese Spaltung mit Kalilauge Äthylamin und Anilidopropionsäure erhalten worden und dadurch die Richtigkeit der für die Hydantoine angenommenen Konstitution bewiesen.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium für pharmazeutische Chemie der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Medizinalrat Professor Dr. Heinrich Beckurts, sowie Herrn Professor Dr. Georg Frerichs, jetzt in Bonn a. Rh. für die mir zuteil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.